

DANILO FERNANDES DE AZEVEDO

**DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR
PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CROMO-
MANGANÊS**

Trabalho de Formatura apresentado a
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista.

São Paulo
2010

DANILO FERNANDES DE AZEVEDO

**DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR
PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CROMO-
MANGANÊS**

Trabalho de Formatura apresentado a
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista.

Orientadora: Professora Dra. Neusa
Alonso-Falleiros

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros por todo o incentivo, orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Agradeço ao senhor Antonio Lívio da Silva Nunes pela ajuda incondicional em todas as fases de elaboração deste trabalho.

Agradeço José Wilmar Calderón Hernández e Rafael Maia pela ajuda quando necessária.

Agradeço o colega Rafael Rezende Montes pela ajuda na pesquisa de dados.

Agradeço a ArcelorMittal Inox do Brasil pelo fornecimento das amostras necessárias para realização do projeto.

Agradeço minha família e amigos pelo apoio sempre.

SUMÁRIO

1	Introdução e Justificativa	7
2	Objetivos	8
3	Revisão Bibliográfica	9
3.1	Características dos aços inoxidáveis austeníticos	9
3.1.1	Aços série 200	9
3.2	Corrosão por pite	10
3.2.1	Quebra da película passiva e nucleação do pite	11
3.2.2	Crescimento do pite	12
3.2.3	Fenômeno de repassivação	13
3.2.4	Avaliação do potencial de pite	14
3.2.5	Efeito da composição química na resistência a corrosão	15
4	Materiais e Métodos	17
4.1	Materiais	17
4.2	Preparação dos corpos-de-prova e eletrólitos	17
4.3	Exames e ensaios	18
4.3.1	Caracterização microestrutural	18
4.3.2	Ensaios eletroquímicos	18
5	Resultados e Discussão	19
5.1	Caracterização Microestrutural	19
5.1.1	Aço 298	19
5.1.2	Aço 202	21
5.2	Resistência à corrosão por pite	24
5.3	Propriedades Mecânicas	29
6	Conclusões	30
7	Referências Bibliográficas	31

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo comparar a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis austeníticos tipo Cr-Mn, 298 e 202, através do método de polarização potenciodinâmica. Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados em situações que é necessária resistência à corrosão, porque apresentam excelentes propriedades mecânicas além da já conhecida resistência à corrosão. O níquel costuma ser o principal elemento de liga dos inoxidáveis austeníticos e nos últimos anos seu valor, que varia de acordo com a London Metal Exchange, vem sofrendo aumentos constantes. Com isso cada vez mais se buscam alternativas que possam minimizar essa dependência. Com esse intuito os aços da série 200, também conhecidos como aços "Cr-Mn", já que utilizam manganês como elemento austenitzante, são cada vez mais estudados.

Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 298 e 202 para dois eletrólitos diferentes: 0,01%NaCl + 0,1% Na₂SO₄ e 0,2%NaCl + 0,1%Na₂SO₄. Além disso, foi realizada prática A, norma ASTM A262 para os dois aços para exame microestrutural.

Para o aço 298 obteve-se um potencial de pite em 0,01%NaCl de 1246±20 (mV,Ag/AgCl) e em 0,2%NaCl de 280±13 (mV,Ag/AgCl) e para o aço 202 obteve-se um potencial de pite em 0,01%NaCl de 1228±19 (mV,Ag/AgCl) e em 0,2%NaCl de 198±27 (mV,Ag/AgCl). Nota-se que com concentração muito baixa de NaCl são encontrados valores muito altos de potencial de pite, indicando igual desempenho quanto à resistência à corrosão dos dois aços.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o aço 298 é mais resistente à corrosão por pite. Em comparação ao aço 304L, trabalhos em andamento⁽¹²⁾ indicam que os potenciais de corrosão estão próximos, o que demonstrou que o aço 298 pode ser uma boa alternativa aos aços da série 300.

Palavras-Chave: Aço inoxidável austenítico. Corrosão. Eletroquímica (Ensaios).

ABSTRACT

The main reason of this work is compare the corrosion resistance of two austenitic stainless steels Cr-Mn, 298 and 202, using potentiodynamic polarization. The austenitic stainless steels are frequently used in situations where corrosion resistance is required. It presents excellent mechanical properties besides the corrosion resistance already known. Nickel is usually the main alloy element of the austenitic stainless steel and in the last years its values, which varies according to the London Metal Exchange, has been experiencing steady increases. Alternatives are being sought in order to minimize this dependence. With this proposal, the 200 series steels, also known as "Cr-Mn" steel, as manganese is used to stabilize the austenitic phase, are being increasingly studied. In this work the pitting corrosion resistance of the austenitic stainless steel 298 and 202 for two different electrolytes: 0.01% NaCl + 0.1% Na₂SO₄ and 0.2% NaCl + 0.1% Na₂SO₄, was studied. Also, Practice A, standard ASTM A262 for both steels for microstructural examination was performed.

For the 298 steel the pitting potential obtained in 0.01% NaCl was 1246±20 (mV,Ag/AgCl) and in 0.2% NaCl was 280±13 (mV,Ag/AgCl); for the 202, the pitting potential obtained in 0.01% NaCl was 1228±19 (mV,Ag/AgCl) and in 0.2% NaCl was 198±27 (mV,Ag/AgCl). Note that with very low concentration of NaCl very high values of pitting potential are found, indicating the same performance in corrosion resistance in both steels.

According to the results it is possible to conclude that the 298 steel is more resistant to pitting corrosion. In comparison to the 304L, works in progress⁽¹²⁾ indicate that the corrosion potentials are close, which showed that the 298 steel could be a good alternative to the 300 series steels.

Keywords: Austenitic stainless steel. Corrosion. Electrochemical(Tests).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estabilidade da austenita a 1075°C ⁽²⁾	10
Figura 2. Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite ⁽⁷⁾	13
Figura 3. Efeito da quantidade de Cr no potencial de pite (Ep) de ligas Fe-Cr em solução desaerada 0,1M NaCl a 25°C ⁽³⁾	15
Figura 4. Efeito da quantidade de Mo no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13%Ni em solução desaerada 0,1M NaCl a 25°C ⁽³⁾	16
Figura 5. Micrografia do aço 298 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque. Aumento: 50x. Microscópio óptico.....	19
Figura 6. Micrografia do aço 298 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque. Aumento: 100x. Microscópio óptico.....	20
Figura 7. Micrografia do aço 298 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 100x. Microscópio óptico	20
Figura 8. Micrografia do aço 298 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 200x. Microscópio óptico	21
Figura 9. Micrografia do aço 202 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque. Aumento: 50x. Microscópio óptico.....	21
Figura 10. Micrografia do aço 202 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque. Aumento: 100x. Microscópio óptico.....	22
Figura 11. Micrografia do aço 202 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 100x. Microscópio óptico	23
Figura 12. Micrografia do aço 202 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 200x. Microscópio óptico	23
Figura 13. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,01%NaCl + 0,1%Na ₂ SO ₄ do aço 298.	24
Figura 14. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,01%NaCl + 0,1%Na ₂ SO ₄ do aço 202.	25
Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,2%NaCl + 0,1%Na ₂ SO ₄ do aço 298.	25
Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,2%NaCl + 0,1%Na ₂ SO ₄ do aço 202.	26
Figura 17. Aspecto da superfície do aço 298 após ensaio de polarização. Nota-se a presença de pite. Aumento 500x. Microscópio óptico	28
Figura 18. Aspecto da superfície do aço 202 após ensaio de polarização. Nota-se a presença de pites. Aumento 200x. Microscópio óptico.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química (%massa) das amostras de aços do presente estudo.	17
Tabela 2. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,01% NaCl para o aço inoxidável 202 e 298.....	26
Tabela 3. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,2% NaCl para o aço inoxidável 202 e 298.....	27
Tabela 4. Composição química dos aços 202, 298 e 304L.....	27
Tabela 5. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,2% NaCl para o aço inoxidável 202, 298 e 304L.....	27
Tabela 6. Propriedades mecânicas dos aços 298 e 202.....	29
Tabela 7. Medida de dureza Rockwell C para os aços 202 e 298.....	29

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados em situações que é necessária resistência à corrosão, já que apresenta excelentes propriedades mecânicas além da já conhecida resistência à corrosão.

O níquel costuma ser o principal elemento de liga dos inoxidáveis austeníticos e nos últimos anos seu valor, que varia de acordo com a London Metal Exchange, vem sofrendo aumentos constantes. Com isso cada vez mais vem se buscando alternativas que possam minimizar essa dependência. Com esse intuito os aços da série 200 estão sendo cada vez mais estudados.

Os aços da série 200 são conhecidos como aços "Cr-Mn", já que utilizam manganês como elemento austenitizante.

Dados referentes a esses aços são difíceis de serem encontrados na literatura, assim estudos mais aprofundados sobre a resistência à corrosão e propriedades mecânicas dessa série são cada vez mais necessárias, fato que justifica o objetivo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é comparar a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis austeníticos da série 200 (tipo Cr-Mn), através do método de polarização potenciodinâmica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características dos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis constituem a classe de aços que contém mais de 10% de cromo concedendo passividade para a liga ferrosa. São amplamente utilizados por sua resistência à corrosão e devido as suas boas propriedades em altas temperaturas.

Geralmente os aços inoxidáveis são divididos em 5 tipos: martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex (ferrítico-austenítico) e endurecível por precipitação.

Os austeníticos possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC). Essa estrutura é alcançada através de elementos austenitizantes como níquel, manganês, e nitrogênio. Esses aços são essencialmente não magnéticos. Eles geralmente possuem excelentes propriedades criogênicas e boas propriedades a altas temperaturas. A série 2xx contém nitrogênio, 4 a 15,5% Mn e, até 7% de Ni. Já a série 3xx possui grande quantidade de níquel e até 2% de Mn⁽¹⁾.

3.1.1 Aços série 200

A série 200 foi desenvolvida no começo dos anos trinta e se tornaram mais popular durante a guerra da Coréia devido a escassez de níquel que era utilizado apenas com fins militares.⁽²⁾

Porém a série se tornou popular mesmo apenas no começo dos anos setenta com uma nova escassez de níquel. Com a tecnologia AOD, recém inventada na época, a adição de nitrogênio foi facilitada e também mais lucrativa. Entretanto novamente com o fim da escassez de níquel, voltou-se a utilizar os aços da série 300. Durante os seguintes trinta anos o aço 304 se consolidou como o aço padrão da família dos aços inoxidáveis. Nos anos oitenta e noventa os aços 200 eram utilizados apenas em aplicações específicas onde se era necessário combinação de alta resistência (aproximadamente 30% maior que o 304) e alta ductilidade⁽²⁾.

Na última década a China se tornou um imenso consumidor de aços inoxidáveis. Assim havendo uma pressão cada vez maior por encontrar aços mais baratos com cada vez menos elementos de liga como níquel e cromo⁽²⁾.

Como podemos ver na Figura 01 baixas quantidades de níquel mesmo com altas quantidades de manganês reduzem o limite de solubilidade do cromo na fase austenítica. Entretanto adição de manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio na fase austenítica⁽²⁾.

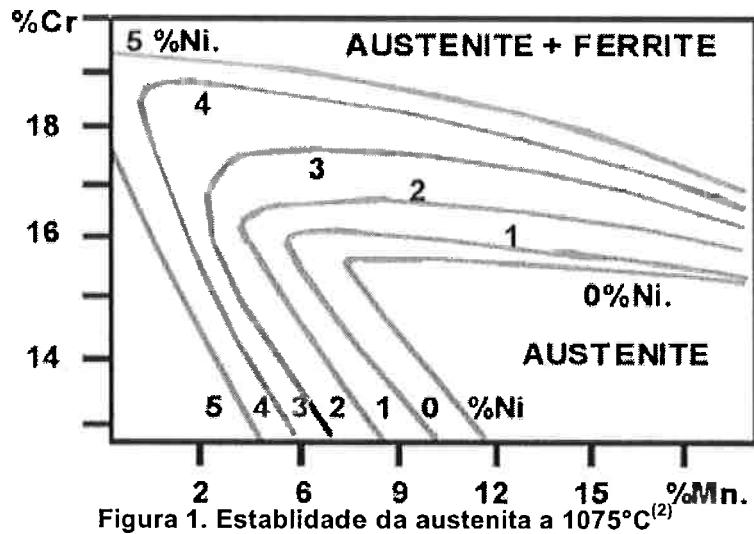


Figura 1. Estabilidade da austenita a 1075°C⁽²⁾

3.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite pode ser definida como uma forma de ataque localizado que, após a quebra da película passiva, gera cavidades isoladas no material metálico, permanecendo o restante da superfície inalterada. Normalmente os pites são mais profundos do que largos.

Após nucleação do pite, seu crescimento ocorre por mecanismo auto-catalítico, a dissolução de íons de metal atraem íons cloreto, promovendo a hidrólise da água e consequente acidificação do eletrólito no interior do pite. Entre as teorias de nucleação de pite encontram-se a teoria da adsorção e a teoria termodinâmica em termos da adsorção competitiva de íons cloreto e oxigênio; além disso, o efeito do potencial de eletrodo sobre a concentração crítica de íons cloreto adsorvida leva a definição do Potencial de Pite (Ep): potencial no qual pelo menos um pite nucleia e cresce estavelmente⁽³⁾.

A corrosão por pite é um complexo processo que ocorre na superfície passivada do metal e que pode ser dividido em uma seqüência de estágios. Para cada estágio do desenvolvimento e crescimento do pite há um mecanismo envolvido. Basicamente há três estágios que estão descritos nos próximos itens⁽⁴⁾.

3.2.1 Quebra da película passiva e nucleação do pite

A película passiva é uma película de óxidos hidratados muito fina, com espessura variando de 10 a 50Å. Quando comparada à composição da matriz, os filmes são enriquecidos com cromo, silício e molibdênio. Normalmente os filmes são virtualmente livres de poros, mas pode ser enfraquecida e destruída em certas condições o que gera a quebra da película passiva⁽⁵⁾.

Três mecanismos são discutidos por vários autores para a quebra da passividade: o mecanismo de penetração, mecanismo de quebra do filme e o mecanismo de adsorção⁽⁴⁾.

Mecanismo de penetração: Envolve a transferência de ânions através do filme de óxido, para a superfície do metal, onde eles iniciam sua ação específica. A alta força de campo elétrico e uma alta concentração de defeitos dentro da estrutura da camada de óxido passivada, que está então desordenada, podem explicar este tipo de transferência⁽⁴⁾.

Mecanismo de quebra do filme: Requer quebra do filme, o que dá acesso direto dos ânions para a superfície não protegida do metal. A ocorrência de fissuras dentro da película passiva pode ocorrer através de uma mudança repentina no potencial de eletrodo, até mesmo em uma direção negativa, o que irá causar tensões dentro da película passiva. Além desse fator, mudanças químicas e eletroquímicas fornecem explicações razoáveis a esse mecanismo, especialmente para um estado não-estacionário da película⁽⁴⁾.

Mecanismo de adsorção: Inicia com a adsorção dos ânions agressivos na superfície do óxido, os quais provocam a formação de cátions complexos nesta superfície. A reação de adsorção do ânion agressivo ocorre em uma etapa muito rápida, pois requer uma energia de ativação muito baixa, não sendo, portanto a etapa controladora do processo. A transferência do cátion complexo da camada de óxido para o eletrólito é a reação que controla a velocidade do processo. Se para determinadas condições sua cinética é muito lenta a dissolução não irá ocorrer, entretanto se a cinética for favorável, haverá a transferência catalítica dos cátions do óxido para o eletrólito levando a uma diminuição da espessura da película passiva, com a possibilidade de remoção total da película⁽⁴⁾.

Uma separação desses mecanismos às vezes não é apropriada, como por exemplo, a penetração da camada passiva através de algum defeito muito pequeno não é necessariamente muito diferente da ocorrência de fissuras no filme que permite o fácil acesso de ânions agressivos para a superfície do metal como é descrito nos mecanismos de quebra do filme⁽⁴⁾.

Em potenciais próximos ao potencial de corrosão, o aço inoxidável tende a formar uma película passiva impermeável, porém com o aumento do potencial de eletrodo os haletos adsorvem preferencialmente nas regiões de defeitos da película passiva. Desse modo elementos presentes na película como OH^- e H^+ são substituídos por haletos. A adsorção do halecto na película aumenta a capacidade da camada de conduzir cargas elétricas o que a torna mais condutora. Desta forma, este filme

torna-se capaz de suportar maiores densidades de corrente, além de ocorrer remoção de cátions do material. Quando o tamanho da região na interface película/solução atinge um valor crítico, o pite ocorre⁽⁶⁾.

3.2.2 Crescimento do pite

O processo autocatalítico de crescimento do pite pode ser descrito através das seguintes etapas⁽⁶⁾:

- (a) Primeiramente ocorre a ruptura da película passiva;
- (b) A região desprotegida sofre dissolução segundo a reação

$$Me \rightarrow Me^{+z} + ze^-$$
- (c) Por sua vez, os elétrons gerados são consumidos nas áreas catódicas adjacentes ao pite por uma reação de redução, por exemplo, a do oxigênio

$$4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$
- (d) A dissolução do metal que ocorre no interior do pite gera um excesso de cargas positivas nessa região e isto atrai os ânions Cl^- a fim de neutralizar as cargas positivas;
- (e) Desse modo, existe dentro do pite uma concentração de cloreto do metal que se dissolveu previamente ($MeCl$). Este sal sofre um processo de hidrólise, gerando íons H^+ (diminuindo o pH e atraindo mais ânions Cl^-), segundo a reação

$$Me^+Cl^- + H_2O \rightarrow MeOH + H^+Cl^-$$
- (f) Os íons H^+ e Cl^- estimulam a dissolução de mais íons Me^{+z} , o que acelera o processo com o tempo.

A figura 02 mostra o processo de corrosão por pite de um metal M, em solução aerada de NaCl. O processo de corrosão por pite consiste de um processo autocatalítico, onde o metal M é corroído por uma solução de NaCl com certo teor de oxigênio dissolvido⁽⁷⁾.

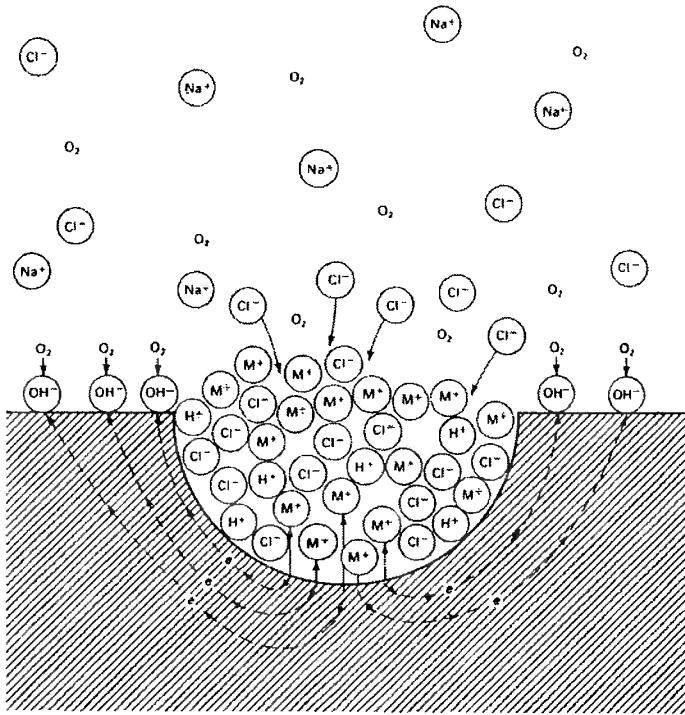


Figura 2. Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite⁽⁷⁾

3.2.3 Fenômeno de repassivação

Durante o crescimento do pite, a solução dentro dos mesmos se torna concentrada em íons Cl^- , H^+ , cátions do metal e uma camada de sal formada no fundo do pite. Assim é muito mais fácil passivar o metal dentro do pite quando ele começa a crescer do que quando está em crescimento. Alguns processos se propõem a explicar o mecanismo de repassivação, dentre eles:

A repassivação envolve taxas competitivas de reações na superfície de formação de óxidos e de Cl^- no fundo do pite. A repassivação ocorre através da nucleação e crescimento de um óxido em um filme de sal⁽⁸⁾.

O processo de repassivação ocorre quando a concentração de íons complexos de MeCl^- , no fundo do pite caem para uma concentração crítica. Sugere-se que a porcentagem crítica de saturação depende da composição da liga, mas independe do potencial externo. Entretanto, a taxa com que o íon Cl^- decresce para um valor crítico dentro do pite, depende do potencial externo⁽⁸⁾.

A repassivação do pite ocorre pela diminuição do potencial de eletrodo, através da aplicação de potencial por dispositivo externo, até que o potencial de eletrodo no fundo do pite seja menor que o potencial de corrosão (E_{corr}) do metal em uma célula fechada⁽⁸⁾.

O filme passivo atua como um inibidor, bloqueando a superfície do metal contra espécies agressivas. A repassivação consiste na formação de um filme de óxido ou na formação de óxido em conjunto com um filme de sal no fundo do pite⁽⁸⁾.

3.2.4 Avaliação do potencial de pite

Uma característica da corrosão por pite é a existência de um valor limite do potencial anódico abaixo do qual não ocorre corrosão por pite e acima deste ocorre. O exato potencial no qual o pite deve se iniciar, crescer ou parar é dependente de muitas variáveis⁽⁹⁾.

Não existe consenso entre os vários autores quanto à terminologia e classificação dos efeitos relacionados à corrosão por pite. Em função do método experimental utilizado e do metal estudado, cada autor adota sua própria simbologia. Os símbolos mais comuns são os seguintes⁽⁹⁾:

(a) Potencial acima do qual os pites se nucleiam e se desenvolvem.

E_b = "breakdown potential" (potencial de quebra da película passiva)

E_b = "breakthrough potential"

E_i = potencial de iniciação de pite

E_p = potencial de pite

E_{np} = potencial crítico para nucleação de pite

E_c = potencial crítico de pite

E_{cp} = potencial crítico de pite

(b) Potencial abaixo do qual nenhum pite se forma e acima do qual pites já nucleados podem crescer. Este potencial é mais negativo do que E_b .

E_{pp} = potencial de proteção

E_p = potencial de repassivação

E_c = potencial crítico de pite

E_{cp} = potencial crítico de pite

(c) Potencial acima do qual o pite se forma e abaixo do qual a repassivação ocorre em uma superfície que contém risco.

E_c = potencial crítico

E_p = potencial crítico

E_{scr} = "breakdown potential"

(d) Potencial no qual o pite nucleia, mas não se desenvolve, e ocasionalmente, repassiva.

E_z = potencial precursor de pite (potencial de pite instável)

(e) Potencial mais positivo do que o potencial de pite (E_b) acima do qual, na presença de certos ânions, o pite é inibido. O pite ocorre na faixa $E_b < E < E_i$.

E_i = potencial de inibição

3.2.5 Efeito da composição química na resistência a corrosão

Elementos da composição química dos aços inoxidáveis podem ser benéficos na sua passivação. Abaixo vemos a influência de alguns elementos:

Cromo: O elemento cromo é o principal formador da camada passiva nos aços inoxidáveis, e apesar de outros elementos poderem auxiliar, sem o Cr, não é possível que a mesma se forme. A película pode ser observada a partir de uma quantidade de 10,5%Cr, no entanto, esta não é muito resistente a diferentes meios, logo é necessário aumentar a quantidade de Cr para melhorar a estabilidade da película passiva⁽¹⁰⁾.

Por outro lado, um aumento excessivo da quantidade de Cr pode afetar as propriedades mecânicas, de fabricação e soldagem, logo outros elementos podem ser adicionados à composição química do material para melhorar sua resistência a corrosão⁽¹⁰⁾.

No gráfico da figura 03 tem-se o efeito da composição química no aumento da resistência à corrosão por pite em função do teor de Cr presente na liga⁽³⁾.

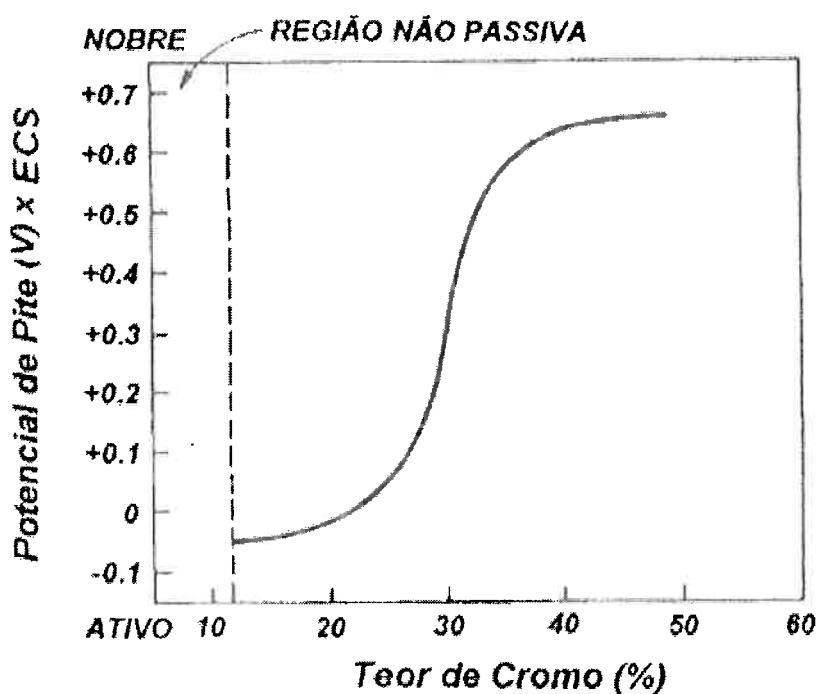


Figura 3. Efeito da quantidade de Cr no potencial de pite (Ep) de ligas Fe-Cr em solução desaerada 0,1M NaCl a 25°C⁽³⁾.

Molibdênio: o efeito benéfico do molibdênio sobre a resistência à corrosão, na presença de íon cloreto, é apresentado na literatura e discutido em termos da reconstituição da película passiva quando da dissolução deste elemento nos pontos de quebra da película passiva, fazendo com que haja um aumento na resistência do material à formação de pites ou corrosão em frestas.

A presença de Mo não só aumenta o potencial de pite para valores mais positivos (Figura 04), como a densidade de corrente crítica e o primeiro potencial de passivação são diminuídos, indicando que o Mo facilita a formação do estado de passivação⁽³⁾.

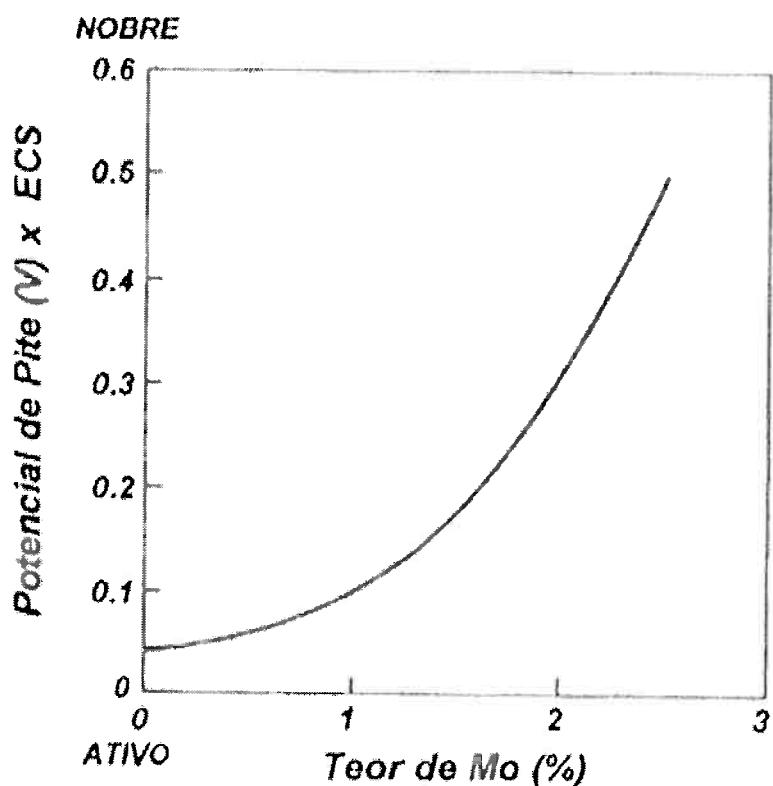


Figura 4. Efeito da quantidade de Mo no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13%Ni em solução desaerada 0,1M NaCl a 25°C⁽³⁾.

Nióbio: teores crescentes de Nb, bem como a adição de Mo, diminuem a densidade total de pites nucleado, aumentando assim a resistência à corrosão dos materiais. O efeito do Nb foi atribuído a sua capacidade de combinar-se com as impurezas (principalmente o S), formando precipitados mais resistentes à dissolução, o que diminui o número de sítios propícios à nucleação de pites⁽¹¹⁾.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A Tabela 01 apresenta a composição química dos aços estudados no presente trabalho. As amostras foram obtidas como doação da ArcelorMittal Inox Brasil, juntamente com as análises da composição química. No presente trabalho, as amostras serão identificadas pela numeração da especificação da própria ArcelorMittal Inox Brasil, ou seja, aços 202 e 298.

O material foi recebido na forma de chapas com 2,85 mm de espessura no caso do aço 202 e 2,8 mm de espessura no caso do aço 298.

Tabela 1. Composição química (%massa) das amostras de aços do presente estudo.

202											
%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%V	%Nb	%Co
0,042	7,09	0,36	0,034	0,003	14,88	4,06	0,062	1,67	0,054	0,022	0,04
298											
0,029	5,82	0,32	0,035	0,002	17,17	4,64	0,023	1,56	-	-	0,047

4.2 Preparação dos corpos-de-prova e eletrólitos

Os materiais foram estudados na condição de histórico-térmico da usina, isto é, não foram realizados novos tratamentos térmicos.

Os corpos-de-prova dos aços 202 e 298 foram preparados para os ensaios eletroquímicos, através da limpeza com água, álcoois etílicos e secos com jato de ar quente e lixamento com lixa de grana até lixa 600.

Para isso, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de (0,1M Na₂SO₄ + 0,01M NaCl) e (0,1M Na₂SO₄ + 0,2M NaCl). Ao término dos ensaios, os corpos-de-prova foram examinados em microscópio óptico.

As amostras para a realização da prática A da norma ASTM A262 foram lixadas até lixa 600 e polidas até diamante 1µm.

4.3 Exames e ensaios

4.3.1 Caracterização microestrutural

Os corpos-de-prova foram observados sem ataque em microscópio óptico e posteriormente tiveram sua microestrutura caracterizada através da Prática A da norma ASTM A262, que consta de um ataque eletrolítico em 10% de ácido oxálico, utilizando-se uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2 , por 90 segundos. Esta prática permite verificar se há precipitação de fases ricas em cromo (carbonetos de cromo) e também revela a microestrutura do material.

Este ensaio foi realizado utilizando o potenciómetro PAR-273A e uma solução de 10% de ácido oxálico. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado, empregando-se um capilar de Luggin contendo solução saturada de KCl como ponte salina. O contra eletrodo era um fio de platina de 1mm de diâmetro enrolado na forma de espiral e imerso no eletrólito. O eletrodo de trabalho é o próprio corpo-de-prova embutido em baquelite, rosqueado a uma haste de aço inoxidável para contato elétrico.

4.3.2 Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciómetro PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A que foi conectado a uma célula plana que possui uma janela de 1 cm^2 para fixar a amostra.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra foi empregada uma rede de platina, produzida com finos fios de platina de modo a originar significativa área para reação gasosa. O eletrodo de trabalho é o próprio corpo-de-prova que é fixado mecanicamente na célula. Por fim, a célula era preenchida com o eletrólito.

A polarização ocorreu nas seguintes condições: após 300s de imersão é realizada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1mV/s até ser atingida uma densidade de corrente de aproximadamente 1 mA/cm^2 . Nessa densidade de corrente tem-se pelo menos um pite crescendo continuamente. Com isso pode-se determinar o potencial de nucleação de pite (E_p) que é aquele onde a densidade de corrente aumenta bruscamente a partir de seus valores passivos.

Após cada ensaio eletroquímico, o corpo-de-prova retirado da célula era lavado com água e álcool e secado com jato de ar. Após esses procedimentos as amostras foram examinadas no microscópio óptico para a observação dos pites.

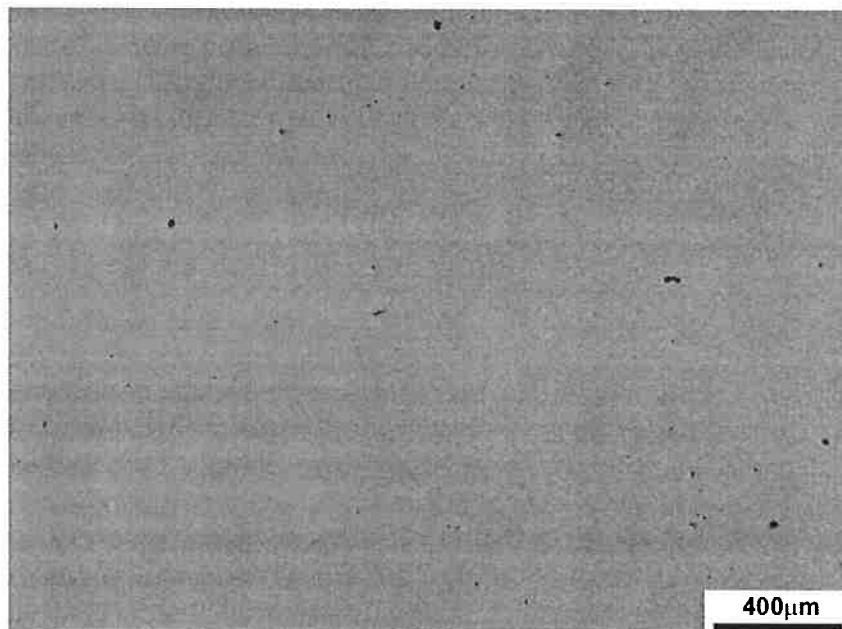
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural

Abaixo estão apresentados os resultados dos exames metalográficos em microscópio óptico dos dois aços estudados sem ataque e com ataque eletrolítico da prática A da norma ASTM A 262, 2002.

5.1.1 Aço 298

As amostras antes do ataque demonstram a presença de poucas inclusões.



**Figura 5. Micrografia do aço 298 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque.
Aumento: 50x. Microscópio óptico**

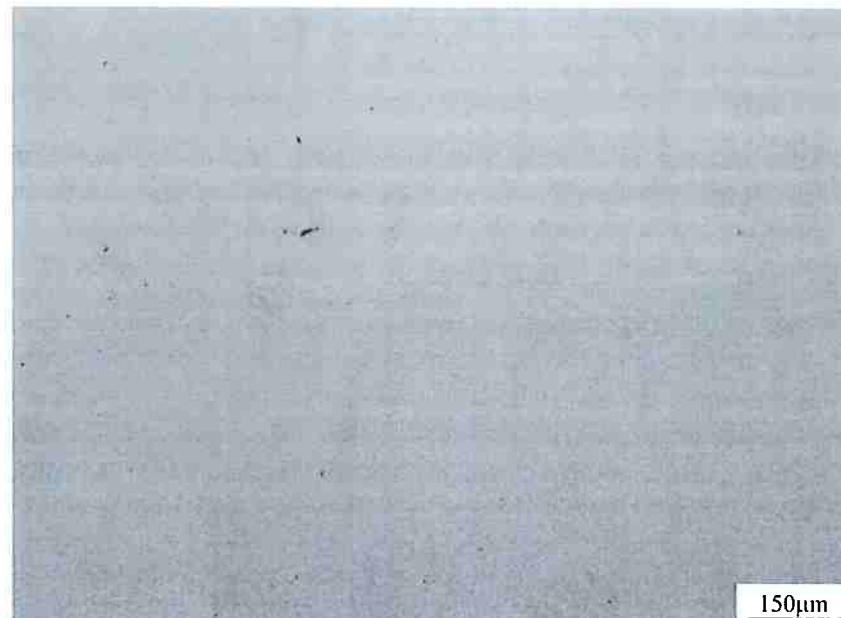


Figura 6. Micrografia do aço 298 após polimento até 1 μ m. Face da chapa. Sem ataque.
Aumento: 100x. Microscópio óptico

Em seguida, a amostra foi submetida à prática A para identificação de fases ricas em Cr. Pode-se perceber com as micrografias das Figuras 7 e 8, que não houve precipitação de carbonetos/fases ricas em Cr já que podemos ver estruturas de degraus, que são as paredes dos contornos de grãos limpas. Isso demonstra que o aço foi solubilizado corretamente e nos ensaios de avaliação da resistência à corrosão por pite não haverá interferência de carbonetos de cromo precipitados intergranularmente ou de regiões empobrecidas em cromo.

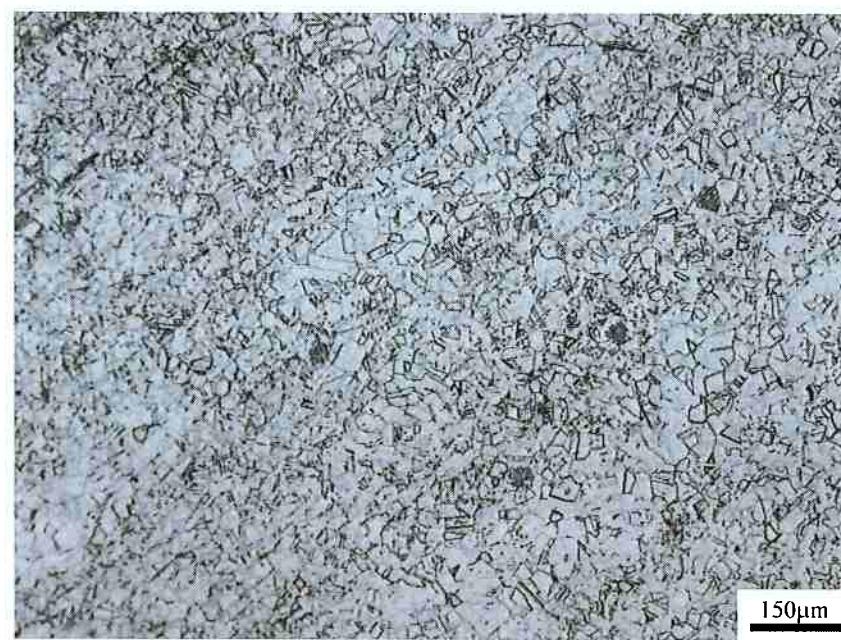


Figura 7. Micrografia do aço 298 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 100x.
Microscópio óptico

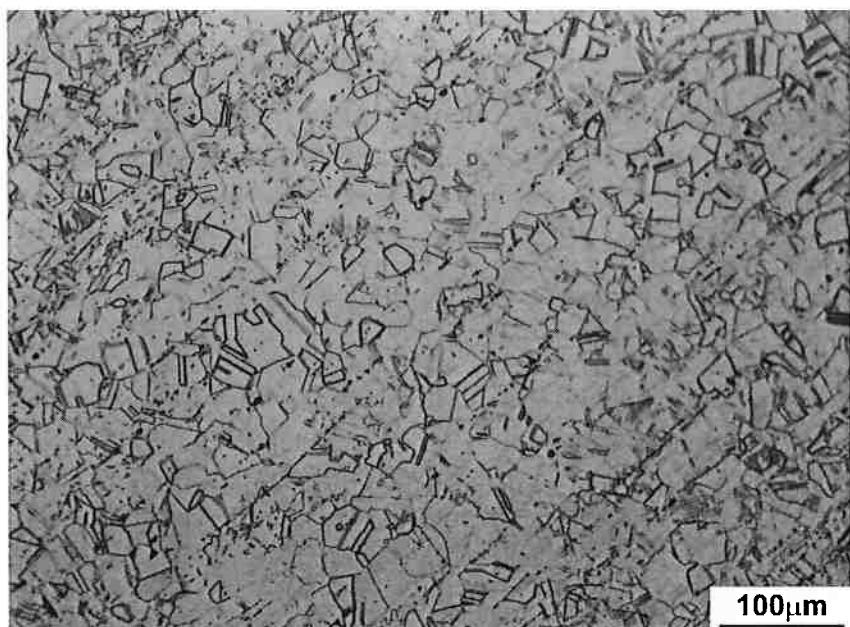


Figura 8. Micrografia do aço 298 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 200x. Microscópio óptico

5.1.2 Aço 202

Os mesmo procedimentos foram aplicados ao aço 202.

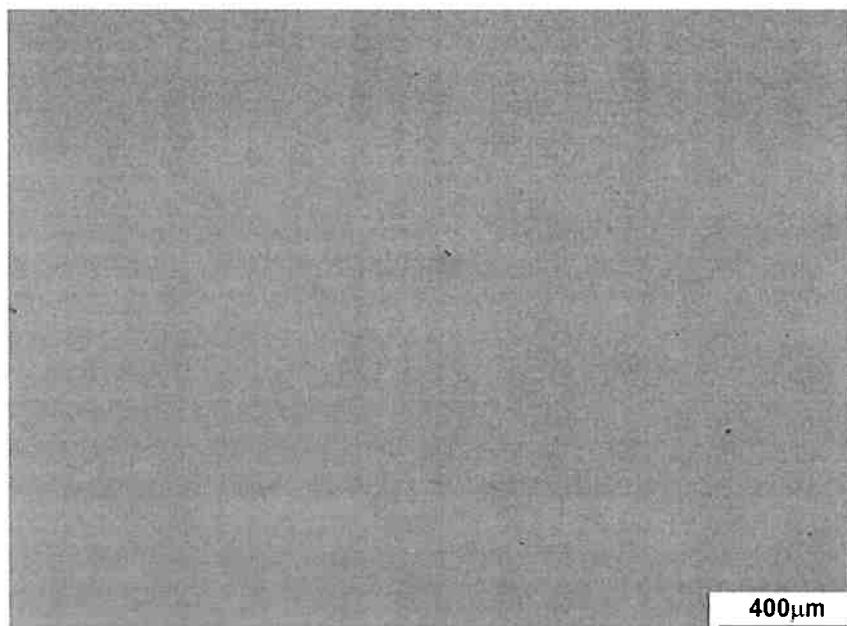
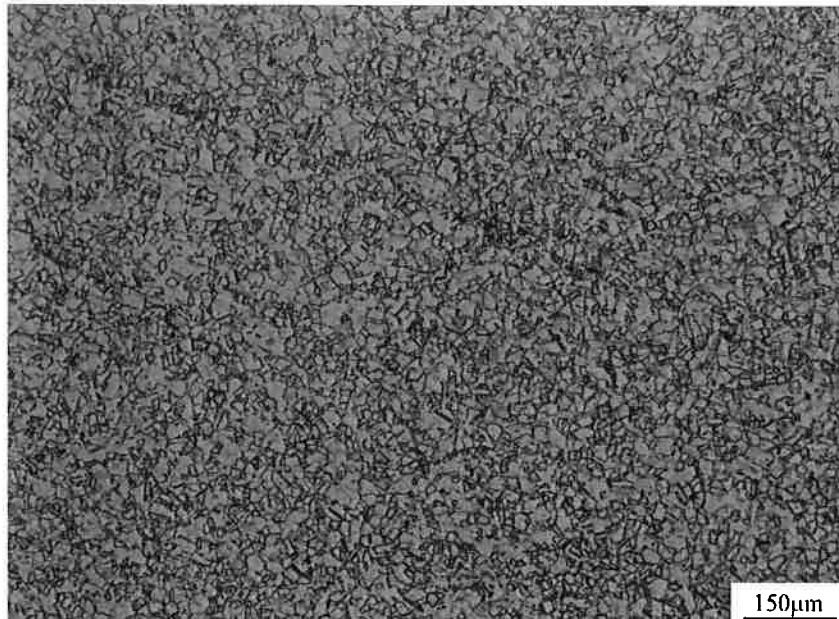
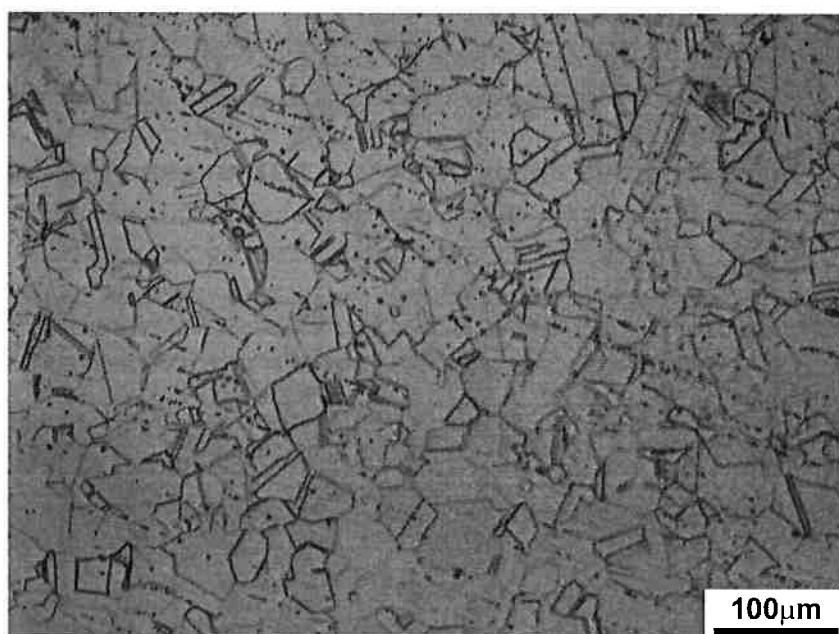


Figura 9. Micrografia do aço 202 após polimento até 1µm. Face da chapa. Sem ataque. Aumento: 50x. Microscópio óptico



**Figura 11. Micrografia do aço 202 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 100x.
Microscópio óptico**



**Figura 12. Micrografia do aço 202 resultante da prática A. Face da chapa. Aumento: 200x.
Microscópio óptico**

5.2 Resistência à corrosão por pite

As figuras a seguir apresentam exemplos das curvas de polarização obtidas neste trabalho. Nas curvas pode-se observar o potencial de pite (E_p) que ocorre quando a densidade de corrente passa a aumentar mais rapidamente, é o potencial onde ocorre a nucleação de pelo menos um pite estável.

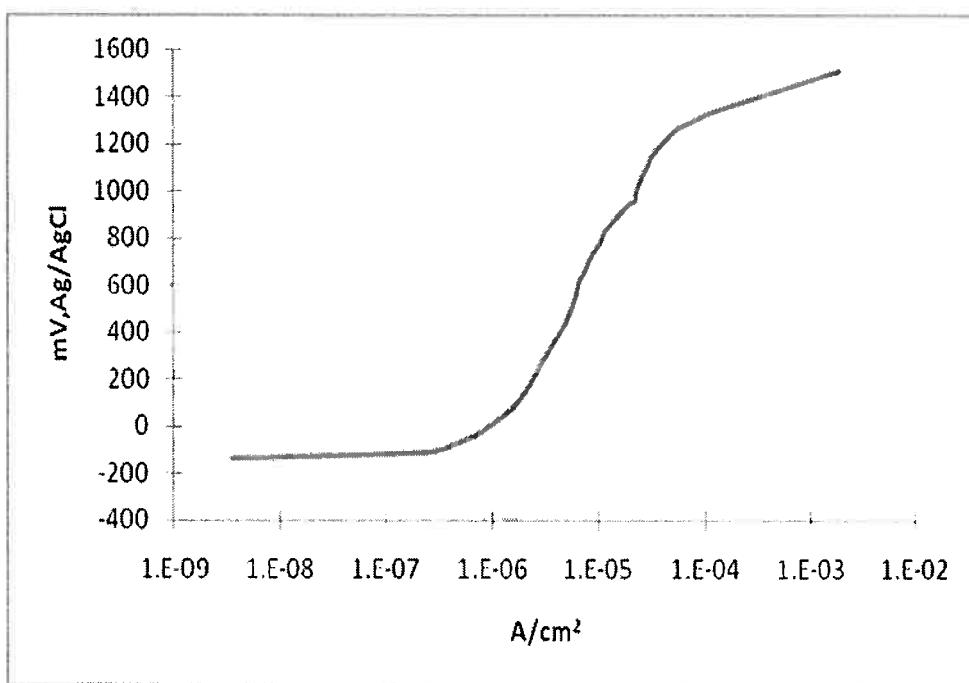


Figura 13. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,01%NaCl + 0,1%Na₂SO₄ do aço 298.

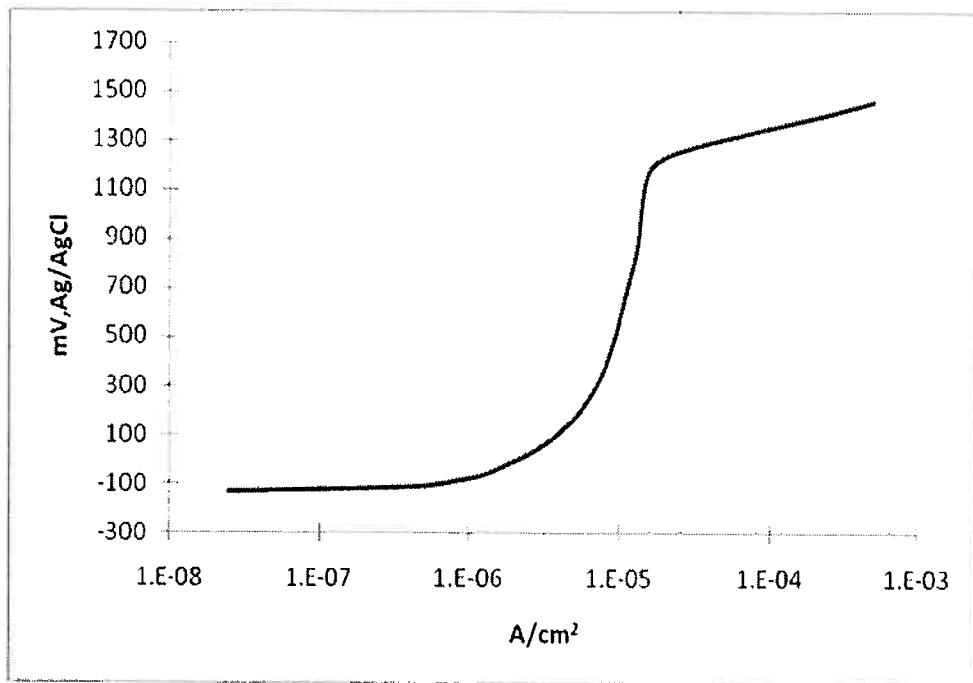


Figura 14. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,01%NaCl + 0,1%Na₂SO₄ do aço 202.

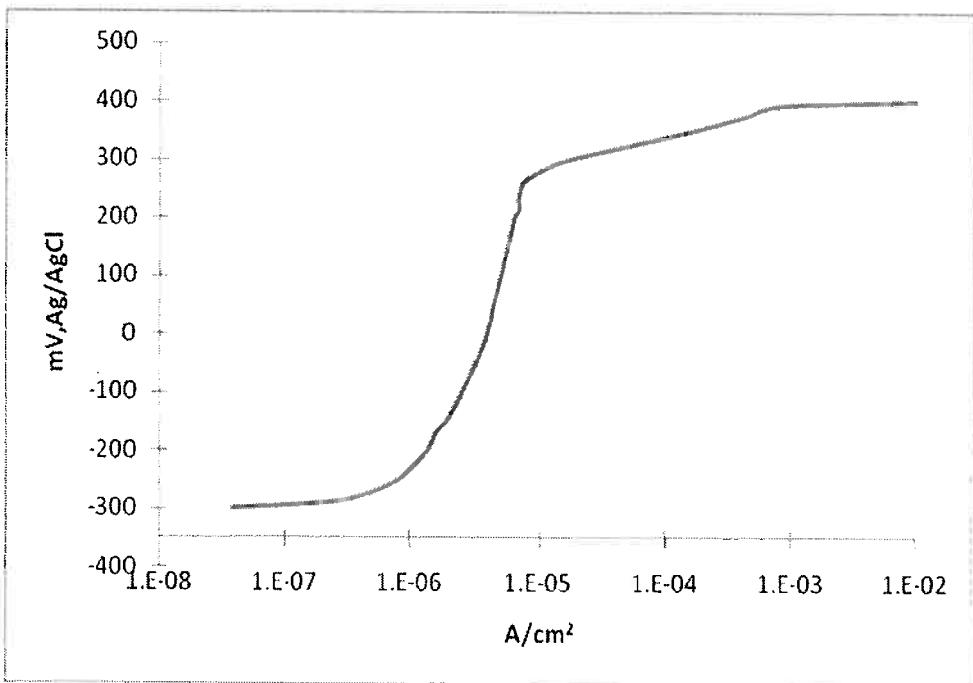


Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,2%NaCl + 0,1%Na₂SO₄ do aço 298.

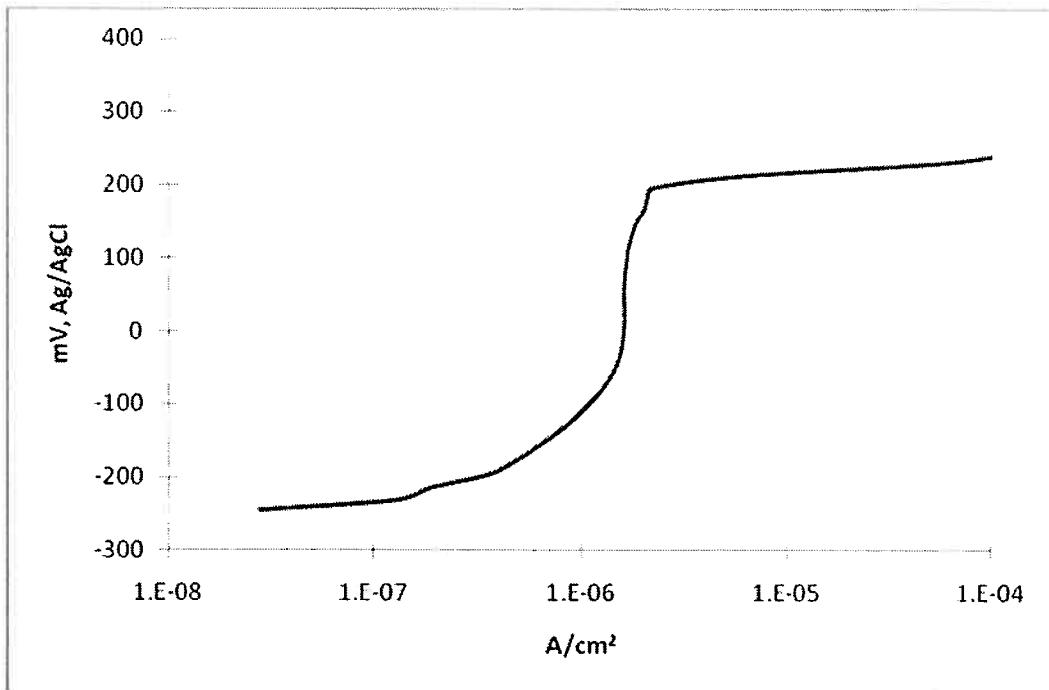


Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,2%NaCl + 0,1%Na₂SO₄ do aço 202.

Nas tabelas abaixo tem-se os valores obtidos para os potenciais de pite nos ensaios realizados. Pode-se observar que com a concentração muito baixa de NaCl os potenciais de pite são muito altos e semelhantes entre os dois aços.

Já com a concentração de 0,2%NaCl pode-se fazer uma análise mais correta da diferença entre os potenciais de pite. Analisando os valores pode-se concluir que o aço 298 é mais resistente à corrosão. Isto pode ser justificado devido à menor quantidade de cromo e maior quantidade de carbono presente no aço 202. Apesar de o aço 202 apresentar maior quantidade residual de Mo, esse apenas influenciaria no potencial de pite se sua quantidade estivesse próximo de 2% o que não é o caso.

Tabela 2. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,01% NaCl para o aço inoxidável 202 e 298.

Aço	298	202
E_p (mV, Ag/AgCl)	1240	1210
	1240	1220
	1230	1220
	1240	1230
	1280	1260
Média ± Desvio Padrão	1246 ± 20	1228 ± 20

Tabela 3. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,2% NaCl para o aço inoxidável 202 e 298.

Aço	298	202
E_p (mV, Ag/AgCl)	280	182
	283	235
	298	164
	278	213
	262	196
	280 ± 13	198 ± 27
Média ± Desvio Padrão		

Pode-se comparar os aços estudados com o aço inoxidável de maior utilização, o aço 304L. Em pesquisa ainda em desenvolvimento com o mesmo eletrólito utilizado neste trabalho, tem-se o valor de 276 mV para o potencial de pite do aço 304L⁽¹²⁾. O valor é muito próximo ao encontrado para o aço 298, o que demonstra que ele pode ser uma boa alternativa à substituição do aço 304L.

Tabela 4. Composição química dos aços 202, 298 e 304L.

202											
%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%V	%Nb	%Co
0,042	7,09	0,36	0,034	0,003	14,88	4,06	0,062	1,67	0,054	0,022	0,04
298											
0,0290	5,82	0,32	0,035	0,002	17,17	4,64	0,023	1,56	-	-	0,047
304L⁽¹⁾											
0,03 máx	2,0 máx	1,0 máx	0,045 máx	0,03 máx	18- 20	8- 12	-	-	-	-	-

Tabela 5. Potencial de pite obtido a partir de curvas de polarização em 0,2% NaCl para o aço inoxidável 202, 298 e 304L.

Aço	298	202	304L
E_p (mV,Ag/AgCl)	280	198	276 ⁽¹²⁾

Os ensaios de polarização foram acompanhados de observação no microscópio óptico. As Figuras 17 e 18 apresentam o aspecto das superfícies após polarização dos aços em estudo.

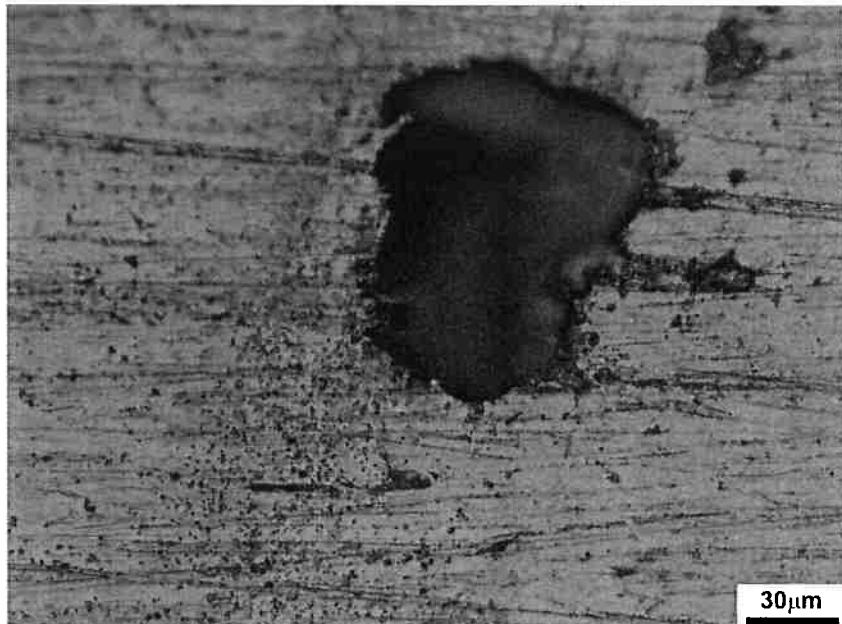


Figura 17. Aspecto da superfície do aço 298 após ensaio de polarização. Nota-se a presença de pite. Aumento 500x. Microscópio óptico

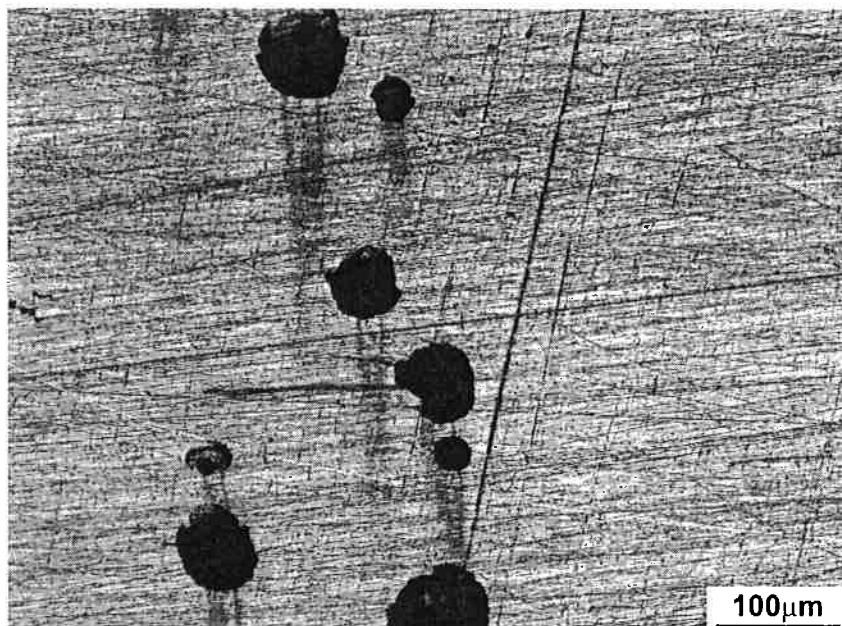


Figura 18. Aspecto da superfície do aço 202 após ensaio de polarização. Nota-se a presença de pites. Aumento 200x. Microscópio óptico.

5.3 Propriedades Mecânicas

Pela tabela 6 das propriedades mecânicas dos aços 202 e 298 nota-se que há semelhança no Limite de Escoamento. O Limite de Resistência é superior para o 202, o que ocorre devido ao maior teor de carbono em sua composição química. Por sua vez, se o critério de especificação de material envolver resistência à corrosão por pite, o presente trabalho mostrou que o melhor desempenho ocorre para o aço 298.

Tabela 6. Propriedades mecânicas dos aços 298 e 202.

Propriedade	298	202
Limite de resistência	650 MPa ⁽¹⁴⁾	705 MPa ⁽¹⁾
Limite de escoamento	325 MPa ⁽¹⁴⁾	325 MPa ⁽¹⁾
Alongamento	55% ⁽¹⁴⁾	57% ⁽¹⁾

Pela tabela 7 da medida de dureza Rockwell C nota-se que os dois aços estudados apresentam durezas semelhantes.

Tabela 7. Medida de dureza Rockwell C para os aços 202 e 298.

Aço	298	202
Dureza (HRC)	20	19
	23	22
	20	20
	21	21
	21	20
Média	21	20

6 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos deste trabalho são possíveis as seguintes conclusões:

1. O aço 298 apresentou potencial de pite superior ao aço 202. Esta diferença está relacionada principalmente com a composição química desses aços. Segundo a literatura isto pode ser justificado devido à menor quantidade de cromo e maior quantidade de carbono presente no aço 202.
2. Com a comparação dos aços 202 e 298 ao aço 304L pode-se observar que com a criação dos aços 202 e 298, tem-se um produto que é competitivo frente aos austeníticos da série 300 com um teor de níquel menor, o que diminui custos, devido ao preço suscetível do níquel.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) WASHKO, S. D.; AGGEN, G.; Wrought Stainless Steel. In: ASM Metals Handbook. Metals Park, ASM: International, 1987, V01.
- (2) CHARLES, J. The new 200-series: an alternative answer to Ni. Surcharge? Dream or Nightmare?. U & A, Arcelor.
- (3) SEDRICKS, A.J. Corrosion of stainless steels. 1996, Segunda edição. Cap.1.
- (4) MARCUS, P.; OUDAR, J. Corrosion Mechanisms in theory and practice. 1995, New York, NY.. Cap7, p201-205.
- (5) PECKNER; BERNSTEIN Handbook of stainless steels. 1977, McGraw-Hill Book Company
- (6) ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.15-18
- (7) FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. 1978, Mc Graw Hill – USA. Cap3, p.51,52.
- (8) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and Crevice Corrosion. 2005, NACE Houston, Texas. Cap 6, p.148-149.
- (9) SZKLASKA_SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metal. 1986, NACE, Houston, Texas. p. 143-200.
- (10) DENISON, R. M.; DEBOLD, T.; JOHNSON, M. J.; Corrosion of specific alloy systems – Corrosion of stainless steels. In: ASM Metals Handbook. Metals Park, ASM: International, 1987, V13, p 547-565.
- (11) ALONSO, N. Estudo do efeito da adição de Nb à liga Fe-17% Cr sobre a resistência à corrosão generalizada e por pite. São Paulo, 179p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP.
- (12) LIMA, F. F. O. Trabalho de Iniciação Científica em andamento no LPE/EPUSP, 2010.
- (13) MONTES, R. R. Comunicação Verbal; nov. 2010.